

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

B 01 j

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 g, 1/01

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1 667 241

Aktenzeichen: P 16 67 241.6 (R 46015)

Anmeldetag: 13. Mai 1967

Offenlegungstag: 9. Juni 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 18. Mai 1966

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 551089

54

Bezeichnung: Vorrichtung zur Erzielung von Wechselwirkungen von fließfähigen Stoffen an ausgedehnten festen Flächen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Research Corp., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Redies, F., Dr.-Ing. Dr. jur.; Redies, B., Dr. rer. nat.;  
Türk, D., Dr. rer. nat.; Gille, Ch., Dipl.-Ing.; Patentanwälte,  
4000 Düsseldorf-Benrath

72

Als Erfinder benannt: Sussman, Martin Victor, Medford, Mass. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 5. 12. 1969

BEST AVAILABLE COPY

DT 1 667 241

Aktenzeichen: Neuanmeldung

Anmelderin: Research Corporation, New York, V.St.A.

Anwaltsakte: 45 729

12. Mai 1967

---

Vorrichtung zur Erzielung von Wechselwirkungen von  
fließfähigen Stoffen an ausgedehnten festen Flächen

---

Die Erfindung betrifft Vorrichtungen zur Erzielung von physikalischen und/oder chemischen Wechselwirkungen von fließfähigen Stoffen an ausgedehnten festen Flächen. Derartige Wechselwirkungen können einerseits physikalischer Art sein, beispielsweise bei der Chromatografie, wobei die festen Flächen eine als Lösungsmittel dienende Substanz tragen können, andererseits aber auch chemischer Natur sein, wenn sich auf den festen Flächen beispielsweise ein katalytisches Material oder ein Reaktionspartner befindet oder ein Produkt oder Reaktionspartner auf diesen unterschiedlich adsorbiert wird.

Zur Vereinfachung wird die Erfindung im Folgenden anhand von zur Durchführung chromatografischer Trennungen geeigne-

ter Vorrichtungen beschrieben.

Ogleich der Stand der Technik bei der Herstellung von chromatografischen und insbesondere gaschromatografischen Trennvorrichtungen einen beachtlichen Stand erreicht hat und derartige Vorrichtungen in Betriebs- und Forschungslaboratorien mit erheblichem Nutzen als Analysengeräte verwendet werden, besitzen die herkömmlichen gaschromatografischen Trennvorrichtungen verschiedene erhebliche Nachteile, da sie nur sehr kleine Stoffmengen handhaben können und im allgemeinen nur intermittierend oder diskontinuierlich arbeiten.

Die herkömmlichen chromatografischen Vorrichtungen bestehen im wesentlichen aus einem Rohr mit geringem Durchmesser, gewöhnlich einem Innendurchmesser von etwa 6 mm, welches mit einem feinteiligen, inerten Feststoff gefüllt ist, der mit einer dünnen Schicht eines als Lösungsmittel für die Bestandteile der zu analysierenden Mischung wirkenden, nichtflüchtigen Material überzogen ist. Zum Betrieb eines derartigen, als "chromatografische Säule" bezeichneten gepackten Rohres wird dessen oberem Ende eine sehr geringe Menge der zu analysierenden Mischung zugeführt und dann ein Strom aus Inertgas, gewöhnlich Helium, Wasserstoff oder Stickstoff durch die Säule geleitet. Das inerte Trägergas spült die Mischung durch die Säule nach unten, wobei sich wegen der verschiedenen Affinitäten der einzel-

109824/1430

BAD ORIGINAL - 3 -

nen Mischungsbestandteile für die nichtflüchtigen Lösungsmittelphase eine Trennung der Mischungsbestandteile ergibt. Die Verweil- oder Retentionszeit eines Mischungsbestandteiles in einer derartigen Säule hängt direkt von der Affinität des Bestandteiles für die Lösungsmittelphase ab. So wird ein Bestandteil mit nur geringer Affinität für die Lösungsmittelphase rascher durch die Säule gespült, als ein Bestandteil mit erheblicher Affinität für die Lösungsmittelphase. Durch Anordnung einer geeigneten Detektorvorrichtung am Säulenausgang kann man die Quantität und sogar die Identität der verschiedenen aus dem Säulenende austretenden Bestandteile ermitteln.

Für schwierige Trennvorgänge sind sehr lange Säulen und entsprechend lange Zeiten zur Durchführung der Analyse erforderlich. Für einige Anwendungen liegt jedoch ein viel schwerer wiegender Nachteil darin, daß die bisherigen Vorrichtungen im wesentlichen analytische Instrumente sind, die sich für die Herstellung erheblicher Mengen an reinen Materialproben nicht sonderlich eignen, da sie nur mit sehr geringen Stoffmengen und darüber hinaus auch nur intermittierend arbeiten. Zur Herstellung von nennenswerten Mengen der reinen Mischungsbestandteile mit herkömmlichen chromatografischen Vorrichtungen ist es erforderlich, die analytische Prozedur tausende von Malen zu wiederholen und dabei jedes Mal die winzige Menge der gewünschten Komponente zum Zeitpunkt ihres Austretens aus dem Kolonnenaus-

gang aufzufangen.

Es ist nun Aufgabe der Erfindung, Vorrichtungen zur Erzielung von physikalischen und/oder chemischen Wechselwirkungen von fließfähigen Stoffen an ausgedehnten festen Flächen vorzuschlagen, welche die Nachteile der bisherigen chromatografischen Vorrichtungen vermeiden und bei einfacher, kompakter und leicht zugänglicher Bauweise kontinuierlich oder intermittierend betrieben und zur Lösung analytischer oder präparativer Aufgaben eingesetzt werden können und dabei eine größere Auflösung, eine kurze Trennzeit von unter einer Sekunde und eine hohe Trennkapazität aufweisen, große Materialmengen handhaben können und eine kontinuierliche und gleichzeitige Abtrennung verschiedener Komponenten ermöglichen sowie mit Vorteil zur Durchführung chemischer Reaktionen benutzt werden können.

Dementsprechend wird erfindungsgemäß eine Vorrichtung zur Erzielung von physikalischen und/oder chemischen Wechselwirkungen von fließfähigen Stoffen an ausgedehnten festen Flächen vorgeschlagen, welche gekennzeichnet ist durch eine Mehrzahl von durch Abstandshaltevorrichtungen unter Bildung mindestens eines Kanals mit relativ zur Flächengröße kleinem Flächenabstand, vorzugsweise zwischen 0,001 und 6,3 mm parallel gehaltenen, ausgedehnten, ebenen Flächenteilen, mit dem Kanal verbundene Einlaßvorrichtungen und von diesen entfernt angeordnete Kanalauslaßvorrich-

109824/1430

- 5 -

BAD ORIGINAL

tungen.

Zur Erzielung guter chromatografischer Trennleistungen kann der Flächenabstand zwischen den Flächenteilen zweckmäßig zwischen etwa 0,001 und 0,25 mm liegen, während eine grobe Trennung oder wesentliche Anreicherung bereits mit einem Flächenabstand zwischen etwa 0,25 und 6,25 mm erreicht wird. Zur Durchführung chemischer Umsetzungen sind Flächenabstände gleicher Größenordnung geeignet.

Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung anhand der beigefügten Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 einen senkrechten Querschnitt durch eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung,

Fig. 2 eine schematische perspektivische Ansicht der Vorrichtung gemäß Fig. 1,

Fig. 3 eine längs der Linie 3 - 3 der Fig. 4 geschnittene Ansicht einer erfindungsgemäß bevorzugten chromatografischen Trennvorrichtung mit kontinuierlich rotierenden flachen Platten,

Fig. 4 einen Querschnitt längs der Linie 4 - 4 der Fig. 3,

Fig. 5 eine graphische Darstellung der mit einer Apparatur gemäß der Fig. 3 und 4 bei der Trennung einer Zweikomponentenmischung bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 0, 0,5 und 1 U/sec. mit einem Silikonfett als Absorbens erzielten Ergebnisse,

- Fig. 6 einen senkrechten Schnitt durch eine abgewandelte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung mit einer Mehrzahl von miteinander verbundenen, parallel durchströmten Trennzellen,
- Fig. 7 eine geschnittene Teilansicht einer abgewandelten Einlaßvorrichtung für eine Vorrichtung gemäß der Fig. 3 und 4,
- Fig. 8 eine geschnittene Ansicht durch eine erfindungsgemäße Trennvorrichtung mit einer in Serie durchströmten Anordnung der Flächenteile,
- Fig. 9 ein Schnittbild längs der Linie 9 - 9 der Fig. 8,
- Fig. 10 ein Schnittbild längs der Linie 10 - 10 der Fig. 8 und
- Fig. 11 eine schematische Darstellung der Verwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Informationsübertragung und-entschlüsselung.

Im allgemeinen ist die Auflösung einer gaschromatographischen Säule umgekehrt proportional der einem theoretischen Boden Äquivalenten Höhe. Je geringer die einem theoretischen Boden Äquivalente Höhe ist, desto größer ist die in einer Kolonne gegebener Länge erzielbare Trennung. Die Auflösung einer chromatographischen Kapillarsäule ist daher sehr groß und theoretische und experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, daß bei derartigen Säulen die einem theoretischen Boden Äquivalente Höhe von der Größenordnung des Durchmesser der Kapillare ist. Es sind be-

reits Kapillarsäulen mit einem Innendurchmesser von etwa 0,038 mm mit einer einem theoretischen Boden Äquivalenten Höhe von nur etwa 0,1 mm konstruiert worden.

Derartige Kolonnen haben trotz ihrer großen Auflösung pro Längeneinheit den schwerwiegenden Nachteil, daß sie nur mit Mikromengen an Probesubstanz betrieben werden können. Darüber hinaus sind sie wegen der Schwierigkeiten zur Erzeugung eines gleichmäßigen Überzuges der Lösungsmittelphase auf der Innenfläche einer Kapillare sehr geringen Durchmessers nur schwierig herzustellen.

Die erfindungsgemäßen chromatografischen Trennvorrichtungen weisen die äußerst geringen Werte der chromatografischen Kapillarsäulen für die einem theoretischen Boden Äquivalente Höhe auf, vermeiden jedoch die Schwierigkeiten der Herstellung einer gleichmäßigen Lösungsmittelphase und die geringe Kapazität der Kapillarsäulen und können darüber hinaus auch zu kontinuierlichen chromatografischen Trennungen benutzt werden.

Die in den Figuren 1 und 2 dargestellte Ausführungsform einer erfindungsgemäßen chromatografischen Trennvorrichtung besitzt einen zwischen den gegenüberliegenden Flächen von ausgedehnten ebenen Flächenteilen 14 und 16 liegenden Kanal 12 zur chromatografischen Trennung. Die Flächenteile 14 und 16 werden durch geeignete Dichtungen und/oder Ab-



standshaltevorrichtungen 18 mit geregelter, sehr gleichmäßiger Dicke, vorzugsweise aus Kunststoff oder Metallfolie, in einem geringen Abstand parallel gehalten. Die Dicke der Dichtungen oder Abstandshaltevorrichtungen 18 bestimmt die Dicke des vom Gas durchströmten Kanals und damit die Auflösung oder die einem theoretischen Boden äquivalente Höhe der chromatografischen Trennvorrichtung 10. Dieser Flächenabstand oder Durchmesser des gasdurchströmten Kanals 12 (und dementsprechend die Stärke der Dichtungen oder Abstandshalter) liegt gewöhnlich zwischen 0,001 und 2,5 mm. Die die Seitenwände des chromatografischen Kanals 12 bildenden Flächen 20 und 22 der Flächenteile 14 und 16 sind mit einer für die zu trennende Mischung geeigneten Lösungsmittelphase beschichtet. Die flache Kombination aus Flächenteilen und Abstandshaltern wird durch geeignete Klammer-  
vorrichtungen zusammengehalten, welche die Flächenteile und die Abstandshaltevorrichtungen in einer bestimmten, festen Stellung zueinander festlegen.

Da der chromatografische Kanal 12 durch Auseinandernehmen der Teile geöffnet werden kann, ist es im Gegensatz zu den herkömmlichen gepackten oder kapillaren chromatografischen Säulen leicht möglich, Art, Zusammensetzung, Dicke und Verteilung der Lösungsmittelphase eingehend zu kontrollieren. Die leichte Zugänglichkeit des Inneren des chromatografischen Kanals 12 stellt ein wesentliches Merkmal der Erfindung dar und gestattet beispielsweise das Aufbringen

109824/1430

verschiedener Lösungsmittel auf jede der einander gegenüberliegenden Flächen des chromatografischen Kanals 12. Erforderlichenfalls kann man auch ein oder mehrere Lösungsmittel oder Lösungsmittelmischungen in Form geregelter und reproduzierbarer Muster, beispielsweise paralleler Streifen aufbringen und die Dike der Lösungsmittelschicht kontrollieren. Falls der zwischen den flachen Platten liegende chromatografische Kanal erschöpft oder verstopft sein sollte, kann er leicht und rasch geöffnet, gereinigt und regeneriert werden.

Wie die Figuren 1 und 2 zeigen, sind an den doppelten Einlaßvorrichtungen 26 Vorrichtungen 24 zur Zuführung von Trägergas und gasförmigen Mischungen und an den Auslaßvorrichtungen 28 Ableitungsvorrichtungen 30 zum Abziehen der Gasbestandteile vorgesehen. Die beiden Einlaßöffnungen 26 sind durch einen in Querrichtung verlaufenden Kanal 29 verbunden, welcher zur Ausbildung einer durch die Pfeile angedeuteten gleichmäßigen Gasströmung zwischen den Flächen 20 und 22 der Platten 14 und 16 beiträgt.

Es ist von großer Bedeutung, daß der Kanal 12 eine sehr große Querabmessung und im Vergleich zu einer einzelnen Kapillarskule eine sehr viel größere Kapazität besitzt, obgleich die einem theoretischen Boden äquivalente Höhe genauso gering oder noch geringer ist, als die einer einzelnen Kapillarskule. Die Kapazität kann durch Verwendung

einer geschichteten Anordnung von mehr als zwei Platten mit jeweils zwischen zwei benachbarten Platten liegenden Zwischenräumen und auf den Flächen der Platten aufgetragenen Lösungsmittelphasen weiter vergrößert werden.

Die Dicke der als Abstandshalter wirkenden Dichtungen 18 kann zwischen etwa 0,001 und 6,25 mm, vorzugsweise zwischen 0,025 und 1,25 mm liegen. Der Querdurchmesser des Gaskanals ist im allgemeinen größer als seine Tiefe und beträgt vorzugsweise mehr als das Hundertfache der Dicke der Dichtungen 18. Der vom Gas durchströmte Kanal 12 wird durch die beschichteten Flächen der Platten 14 und 16 und die deren Abstand bestimmenden Dichtungen 18 begrenzt und muß einen Querschnitt mit gleichmäßiger Tiefe besitzen, so daß sich hinreichend flache Querprofile der Gasgeschwindigkeit ergeben. Zur Erzielung einer konstanten Querschnittstiefe des Kanals 12 werden die Flächen 20 und 22 der Platten 14 und 16 sehr eben geschliffen. Die Platten können aus beliebigen geeigneten, dimensionsstabilen Materialien, vorzugsweise aus geschliffenem und poliertem Glas bestehen, das sich mit tragbaren Kosten auf Bruchteile einer Wellenlänge des Lichtes eben schleifen läßt.

Jede der den Kanal 12 begrenzenden Flächen der Platten wird mit einer Schicht aus ein oder mehreren geeigneten Lösungsmitteln beschichtet. Die Art des Lösungsmittels hängt von der zu analysierenden Mischung ab, jedoch wird

vielfach eine dünne Schicht aus Di-octylphthalat verwendet, die auf die Platten aus einer verdünnten Lösung von 5 % Di-octylphthalat in Benzol niedergeschlagen wurde. Dabei bedeckt man die auseinandergenommenen Platten mit der 5 %igen Lösung und läßt das Benzol verdampfen, so daß ein dünner Überzug der gewünschten, nichtflüchtigen Lösungsmittelphase zurückbleibt. Die Phthalatphase eignet sich zur Abtrennung einer Vielzahl verschiedener dampfförmiger organischer Stoffe aus entsprechenden Dampfgemischen. So können beispielsweise Mischungen aus paraffinischen, olefinischen, aromatischen und substituierten aromatischen Verbindungen, chlorierten Kohlenwasserstoffen und ähnlichen Substanzen in ihre Einzelkomponenten zerlegt werden.

Hierzu kann eine chromatografische Platten-Trennvorrichtung gemäß der Figuren 1 und 2 mit zwei rechtwinkligen, etwa 250 mm langen, 10 mm breiten und 12,7 mm starken, bis auf eine halbe Wellenlänge des blauen Lichtes eben polierten Glasplatten 14 und 16 verwendet werden, deren Flächen 20 und 22 in der beschriebenen Weise mit einer Di-octylphthalat-Lösungsmittelphase beschichtet sind und mittels einer 0,05 mm starken Dichtung 18 zwischen sich einen Kanal 12 für das Gas bilden. Die Vorrichtung wird durch geeignete, nicht dargestellte Klammern fest zusammengehalten. Den Einlaßöffnungen 26 wird dabei durch Zuleitungsvorrichtungen 24 Trägergas und ein dampfförmiges Gemisch

zugeführt und die aus den Auslaßöffnungen 28 austretenden Komponenten durch Ableitungsvorrichtungen 30 einer geeigneten Detektorvorrichtung zugeführt. Als Detektor können dabei beliebige, im Handel erhältliche Vorrichtungen verwendet werden, wie sie zur Anzeige der Zusammensetzung von bei der Gaschromatografie austretenden Gasen entwickelt wurden. Für diesen Zweck ist wegen seines raschen Ansprechens insbesondere ein Flammenionisations-Detektor geeignet.

Zum Betrieb wird die gesamte Anordnung, einschließlich der Leitungen und der Klammervorrichtungen in einem Luftbad konstanter Temperatur gehalten. Zur Trennung von Mischungen aus Benzol und Toluol kann eine Badtemperatur von etwa 120 °C Verwendung finden. Dabei wird den Einlaßöffnungen 26 ein Heliumstrom mit einer Geschwindigkeit von 1 ml pro Minute zugeführt. Dann wird in den Heliumstrom 0,1 ml einer Mischung aus Benzol und Toluol eingespritzt, wobei durch geeignete Vorrichtungen dafür gesorgt wird, daß diese Mischung unmittelbar nach ihrem Eintritt in den Heliumstrom verdampft. Derartige Vorrichtungen gehören zur Standardausrüstung herkömmlicher Gaschromatografiegeräte. Einige Sekunden nach dem Einspritzen zeichnet die Aufzeichnungsvorrichtung des am Gasauslaß angeordneten Detektors den ersten Peak auf, welcher der mit der Injektion der Probes stets eingeführten kleinen Luftmenge entspricht. Kurz danach registriert die Aufzeichnungsvorrichtung einen Peak

109824/1430

für Benzol und dann einen Peak für Toluol. Die Fläche dieser Peaks ist dem Volumen des in den Trägergasstrom eingespritzten Benzols und Toluols proportional.

Die Figuren 3 und 4 zeigen eine bevorzugte Ausführungsform einer erfindungsgemäßen chromatografischen Trennvorrichtung zur kontinuierlichen Abtrennung und präparativen Gewinnung. Diese Trennvorrichtung 10' weist eine kreisförmige obere chromatografische Platte 14' mit einer Einlaßöffnung 32 und eine kreisförmige untere chromatografische Platte 16' auf, welche zwischen sich einen chromatografischen Kanal 12' bilden, dessen Dicke durch die als Abstandshalter dienenden Dichtungen 18' bestimmt ist. Über den Platten ist eine Einlaßplatte 34 mit einem axialen Kanal 36 angeordnet, welcher zur Zuführung des Trägergases und einer Dampfmischung zum chromatografischen Kanal 12' dient. Diese gesamte Anordnung ist durch Bolzen 38, welche durch die als Abstandshalter wirkenden Dichtungen 18' hindurchgeführt sind, auf einer Drehplatte 40 befestigt. Zwischen der rotierenden Außenwand des Kanals 36 und der Innenwand einer diese übergreifenden Kappe 42 liegt ein Dichtungsring oder Packungsmaterial 54 dicht an und verhindert einen Gasaustritt. Die sich drehende Plattenanordnung wird an ihrem Umfang von einem feststehenden Auffangring 44 umgeben, welcher durch Dichtungen 56 an dem rotierenden Teil dicht anliegt. Die Kappe 42 weist eine Zuleitung 46 für das Trägergas 48 und eine feststehende Zufuhrleitung 50 für die Dampfmischung auf,

welche durch die Kapillarspitze 52 der Zuleitung 50 dem Innenrand des durch die kreisförmigen Platten 14' und 16' gebildeten ringförmigen Kanals 12' zugeführt wird. Die gegenüberliegenden Flächen der Platten 14' und 16' sind in der beschriebenen Weise mit einem dünnen Überzug aus einem geeigneten, nichtflüchtigen Lösungsmittel beschichtet. Der feststehende Auffangring 44 ist in der in Fig. 4 dargestellten Weise durch Trennvorrichtungen 66, deren Spitzen als flexible Dichtungen an der äußeren Umfangsfläche der kreisförmigen chromatografischen Platten 14' und 16' anliegen, in eine Reihe von Auffangskammern, 60, 62 und 64 unterteilt.

In Fig. 4 ist die kontinuierliche chromatografische Trennung einer aus zwei Komponenten A und B bestehenden Mischung dargestellt. Die gegenüberliegenden Flächen der Platten 14' und 16' tragen dabei eine zur Trennung dieser Komponenten geeignete Lösungsmittelphase. Vor der Einführung der Probe wird durch die Leitung 46 Trägergas eingeführt, Nachdem sich der Trägergasstrom stabilisiert hat, wird durch die Leitung 50 und die Kapillarspitze 52 kontinuierlich eine dampfförmige Mischung der Komponenten A und B in den chromatografischen Kanal 12' eingeführt. Wenn bei einem Außendurchmesser der Platten 14' und 16' von etwa 56 cm und einem Durchmesser der Öffnung 32 von etwa 5,6 cm unter den gegebenen Temperatur- und Lösungsmittel-Bedingungen die Verweilzeit im chromatografischen Kanal 12' für die Komponente A 1 Sekunde

und für die Komponente B 2,5 Sekunden beträgt, durchläuft die Komponente A im Kanal 12' eine spiralförmig gekrümmte Bahn 70 und die Komponente B eine abweichende spiralförmige Bahn 72, so daß die Komponente A kontinuierlich durch die Leitung 80 aus der Auffangkammer 64 und die Komponente B kontinuierlich durch die Leitung 82 aus der Auffangkammer 62 abgezogen werden können.

Die Arbeitsweise einer erfindungsgemäßen Vorrichtung gemäß der Figuren 3 und 4 ist in Fig. 5 an einem anderen Beispiel schematisch dargestellt, bei welchem die Trennung einer Mischung aus 50 %  $\text{CH}_4$  und 50 %  $\text{C}_3\text{H}_8$  bei einer Trägergaszuführung von 2,5 ml/sec. und einer Zuführung von 0,5 ml/sec der Mischung ( d.h. einem Verhältnis Trägergas : Mischung von 5) und Drehgeschwindigkeiten von 0, 0,5 und 1 U/sec durchgeführt wurde. Wie das Diagramm zeigt, wird mit Erhöhung der Drehgeschwindigkeit des chromatografischen Kanals eine verbesserte Trennung der Komponenten erzielt.

Fig. 6 zeigt eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung mit einer den Fig. 3 und 4 ähnlichen Vorrichtung 10" mit einer Mehrzahl von übereinanderliegenden Kanälen 12" zwischen ringförmigen Platten 90, welche mit Ausnahme der nur einseitig geschliffenen ersten und letzten Platte auf beiden Flächen sehr eben geschliffen sind und deren einander gegenüberliegende Flächen durch geeignete Dichtungen der in den Figuren 3 und 4 dargestellten Art getrennt ge-



halten werden. Das Trägergas wird durch eine Einlaßvorrichtung 91 und die zu trennende Mischung durch eine Einlaßvorrichtung 92 mit einer langgestreckten Kapillar-Auslaßvorrichtung 94 zugeführt. Die getrennten Stoffe werden in einer relativ zu den rotierenden Platten feststehenden, ringförmigen Auffangvorrichtung 96 aufgefangen. Die Platten werden durch eine an einem Nabenteil 98 angeordnete Welle 100 angetrieben, die mit geeigneten, vorzugsweise einstellbaren Geschwindigkeits-Regelvorrichtungen verbunden ist. Die Arbeitsweise der Vorrichtung gemäß Fig. 6 entspricht vollständig der in Verbindung mit den Figuren 3 und 4 gegebenen Beschreibung.

Fig. 7 zeigt eine abgewandelte Ausführungsform der Gaszuleitung für erfindungsgemäße Vorrichtungen mit rotierenden Platten gemäß der Figuren 3 und 4. Die in Fig. 7 dargestellten Platten 102 und 104 werden durch geeignete, nicht dargestellte Dichtvorrichtungen in einem geeigneten Abstand gehalten und bilden zwischen sich einen ringförmigen Trennkanal 106. Durch eine Öffnung 108 in der oberen Platte 102 kann beispielsweise das Trägergas in den Kanal 106 eingeführt werden. Die gasförmige Probe wird durch eine Zuleitung 110 und ein Rohr 112 zugeführt, welches zu hinreichenden Flexibilität seines Austrittsendes 116 beispielsweise eine einfache Windung 114 aufweist. Das Ende des Zuführungsrohres trägt ein Kunststoffplättchen 118, welches mit der Oberfläche 120 der unteren Platte 104 und der Umfangsfläche der

Öffnung 108 in gleitender Berührung steht. Die Windung 114 gewährleistet einen sicheren, gleitenden Kontakt zwischen der unteren Fläche des Kunststoffplättchens 118 und der Oberfläche der unteren Platte 104 und trägt dazu bei, daß die Probe direkt in den Kanal 106 eingeführt wird.

Die Figuren 8, 9 und 10 zeigen eine abgewandelte Ausführungsform der Vorrichtung gemäß der Figuren 1 und 2 mit einer Mehrzahl von flachen Platten 130, die mit Vorteil zur Vergrößerung der wirksamen Fläche und insbesondere der Länge des flachen plattenchromatografischen Kanals 12' der Fig. 1 und 2 dienen kann. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß beide Flächen optisch flacher Platten als aktive Oberflächen der chromatografischen Vorrichtung benutzt werden. Dies stellt eine erhebliche Einsparung dar, da bei der Herstellung optischer Platten gewöhnlich beide Oberflächen parallel und plan geschliffen werden.

Die in den Fig. 8, 9 und 10 dargestellte Vorrichtung 130 besitzt eine Reihe von Platten 132, 134, 136, 138 und 140, die durch an den Enden angeordnete Dichtungsvorrichtungen 142 und 144 in einem Abstand parallel gehalten werden. Die in Fig. 10 dargestellte Dichtung 142 besteht aus vertikalen Streifen 145 und 146 und zwei Querstegen 148 und 150. Die andere Dichtung 144 enthält neben zwei vertikalen Streifen drei Querstege 152, 154 und 156. Die Querstege 148 und 150 sowie 152, 154 und 156 sind relativ zueinander jeweils

versetzt angeordnet, so daß das in Pfeilrichtung 158 zugeführte fließfähige Material durch den Kanal 160, um das Ende 162 der Platte 134, durch den Kanal 164, um das Ende 166 der Platte 136, dann durch den Kanal 168, etc. fließt und an der Kante 170 in Pfeilrichtung 172 austritt. Die gesamte Anordnung wird durch zwei Paare von einander jeweils gegenüberliegenden flachen Endplatten 174 und 176 bzw. 174' und 176' und geeignete, nicht gezeichnete Klammervorrichtungen in der dargestellten Stellung gehalten.

Die erfindungsgemäßen Vorrichtung sind jedoch nicht auf Verfahren zur Herstellung reiner Stoffe aus Stoffmischungen beschränkt, da die Schnelligkeit und Genauigkeit der mit Vorrichtungen gemäß der Figuren 3 und 4 erzielten Trennungen sie auch für andere Zwecke brauchbar machen. So ist beispielsweise in Fig. 11 die Anwendung der erfindungsgemäßen, kontinuierlich arbeitenden, chromatografischen Vorrichtung zur Übertragung und Entschlüsselung von Informationen schematisch dargestellt. Die Vorrichtung 180 besitzt ein nur schematisch angedeutetes Teil 182, welches einer Vorrichtung gemäß dem Teil 10' der Fig. 3 und 4 entspricht und Auffangstationen A, B, C, D und E aufweist, die beispielsweise den Auffangstationen 80 und 82 der Figuren 3 und 4 entsprechen. Die Information wird in Form einer flüssigen Mischung mit zeitlich verschiedener Zusammensetzung zugeführt. Gemäß Fig. 11 enthält die Flüssigkeit die Komponenten A, B, C, D und E und ein inertes Trägermaterial. Die Komponenten

A, B, C, D und E werden dabei so gewählt, daß sie durch die Vorrichtung getrennt und beispielsweise in den Bereichen A, B, C, D und E am Umfang der Apparatur 182 aufzufangen oder "abgelesen" werden. Die zugeführte Information liegt in der zeitlich verschiedenen Zusammensetzung (184, 186, 188) der durch die Einlaßvorrichtungen zugeführten Mischung. Der in diesem Beispiel zugeführte Signalstrom enthält fünf Komponenten, jedoch hängt diese Anzahl nur von der Zahl der gleichzeitig trennbaren Komponenten ab, wobei jede Komponente eine durch ihre Zusammensetzung verschlüsselte Information tragen kann.

Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen stellen ferner neuartige Reaktoren zur kontinuierlichen Durchführung von schwierigen chemischen Reaktionen dar, insbesondere solchen Umsetzungen, bei welchen der Fortgang der chemischen Umwandlung bei Durchführung in einem herkömmlichen Reaktor durch das gebildete Reaktionsprodukt oder Desaktivierung des Katalysators oder Weiterreagieren des Produktes zu unerwünschten Nebenprodukten begrenzt, verzögert oder zum Stillstand gebracht wird.

Bei chemischen Umsetzungen ist das Ausmaß der Umwandlung der Reaktionspartner in chemische Reaktionsprodukte häufig durch die bekannten Gleichgewichtsercheinungen begrenzt. In dem Maße, in dem die Konzentration des Produktes im Reaktionsgefäß zunimmt, geht das Ausmaß der Umwandlung der

Reaktionspartner zurück und hört schließlich ganz auf. Bei mit heterogener Katalyse, d.h. der Umsetzung von Dämpfen oder Flüssigkeiten auf Feststoffflächen, durchgeführten chemischen Umsetzungen wird eine vollständige Umsetzung auch dadurch beeinträchtigt, daß das durch die Oberflächenreaktion gebildete Produkt so fest an der Oberfläche haftet, daß diese ihre katalytische Wirksamkeit und ihrer Fähigkeit zur weiteren Förderung der Reaktion ganz oder teilweise verliert. Eine weitere Beschränkung der Vollständigkeit chemischer Reaktionen tritt ein, wenn sich aus dem erhaltenen Produkt durch Umsetzung mit den Reaktionspartnern unerwünschte Nebenprodukte bilden können.

Wenn man beispielsweise eine monomolekulare Reaktion betrachtet, bei welcher aus dem Ausgangsmaterial A das Produkt B entsteht, wird in einem mit dem Ausgangsmaterial A gefüllten Reaktor bei einer niedrigen Gleichgewichtskonstante für die Umsetzung nur sehr wenig des Produktes B gebildet werden (die Gleichgewichtskonstante ist das Verhältnis der Konzentration von B zur Konzentration A zu dem Zeitpunkt, bei dem keine weitere Reaktion eintritt). Wenn man jedoch das Produkt B entfernen kann, wird mehr Ausgangsstoff A in B umgewandelt und wenn man das Produkt B vollständig entfernen kann, wird das gesamte Ausgangsmaterial A in das Produkt B überführt.

Eine ähnliche Situation besteht bei einer Umsetzung von beispielsweise dampf- oder gasförmigen Ausgangsstoffen A und B, welche in Gegenwart eines festen Katalysators zu einem Reaktionsprodukt C reagieren. Wenn das Produkt die Oberfläche des Katalysators überzieht oder auf dieser stark adsorbiert wird, läuft die Reaktion nur so lange ab, bis genügend Reaktionsprodukt C gebildet ist, um die gesamte Katalysatorfläche zu bedecken. Zu diesem Zeitpunkt kommt die Reaktion zum Stillstand. Wenn die Umsetzung fortgeführt werden soll, muß den Ausgangsstoffen A und B eine weitere frische Oberfläche dargeboten werden.

Analoge Schwierigkeiten bestehen, wenn bei einer Umsetzung der Ausgangsstoffe R und S zu dem gewünschten Reaktionsprodukt P dieses leicht mit nicht umgesetztem Ausgangsmaterial S zu einem unerwünschten Nebenprodukt Q reagiert.

Derartige bei chemischen Umwandlungen auftretende Schwierigkeiten können bei Durchführung der Umsetzung in einem kontinuierlich betriebenen Kanal-Reaktor dadurch vermieden werden, daß man die Reaktionspartner unmittelbar nach der Bildung des Reaktionsproduktes von diesem wegpült. Wenn beispielsweise in einer Umsetzung der Ausgangsstoffe A und B zum Reaktionsprodukt C auf der Oberfläche eines Katalysators der Kanal auf den gegenüberliegenden Flächen der Platten mit dem Katalysator beschichtet ist oder zwischen den Platten ein poröser Katalysator geeigneter Art enthalten

100824/1430

ist, kann die Komponente A durch die Einlaßvorrichtung 50 der Fig. 3 und die Komponente B durch die Zuleitung 46 anstelle des Trägergases in den Kanal eingeführt werden, der mit einer von der Reaktionsgeschwindigkeit und den Fließgeschwindigkeiten der Reaktionspartner abhängigen Geschwindigkeit rotiert, so daß die Komponente A vor dem Erreichen des äußeren Umfanges des rotierenden Kanalreaktors vollständig umgesetzt ist. Während das Reaktionsprodukt C gebildet wird, wird der Reaktionspartner A von dem mit dem Reaktionsprodukt C verunreinigten Bereich durch die Spülwirkung des als Trägergas wirkenden Reaktionspartners B auf eine frische Katalysatorfläche gespült. Das Reaktionsprodukt C wird durch den kontinuierlichen Strom des als Trägergas wirkenden Reaktionspartners B langsam von der Katalysatorfläche fortgewaschen und tritt in Mischung mit dem Reaktionspartner B unter relativ breitem Austrittswinkel aus.

Als Beispiel wurden in einem Kanalreaktor gemäß Fig. 3

2 Mol Aceton in Gegenwart von Triäthylamin als organischer Base zu Diacetonalkohol umgesetzt. Hierzu wurden die Flächen des Kanals zur Vergrößerung der Oberflächenbereiche geätzt, gewaschen und getrocknet. Nach dem Trocknen wurden die Platten mit einem Plattenabstand von 0,127 mm zusammengebaut und mit einer Geschwindigkeit von 1 U/sec in Drehung versetzt. Durch die Zuleitung 46 wurde flüssiges Aceton mit Raumtemperatur mit einer Geschwindigkeit

100824/1430

keit von 1 ml/sec durch den Einlaßumfang des Reaktors zugeführt und durch den Kanal radial in allen Richtungen auswärts fließen gelassen. Durch die Zuleitung 52 wurde Triäthylamin mit einer Geschwindigkeit von  $0,1 \text{ cm}^3/\text{sec}$  zugeführt. Der beim Kontakt des Acetons mit der Base gebildete Diacetonalkohol hat eine geringere Affinität zur Glasoberfläche als das Triäthylamin und wird daher durch den Acetonstrom von der Base weggespült. Der gebildete Diacetonalkohol wird in Mischung mit dem als Trägermaterial dienenden Aceton über einen Winkelbereich, bezogen auf den Zuführungspunkt der Base von  $30$  bis  $120^\circ$  aufgefangen, während in einem Winkelbereich von  $120$  bis  $160^\circ$  Triäthylamin und Aceton anfallen. Das herkömmliche Gleichgewicht für die Reaktion von Aceton : Diacetonalkohol in Gegenwart eines homogenen Basenkatalysators liegt unter  $1\%$ . Durch die in der erfindungsgemäßen Vorrichtung erfolgende Abtrennung und Rückführung des nicht umgesetzten Acetons wird eine vollständige Umwandlung des Acetons erzielt.

Außer den vorstehend beschriebenen, stationären oder rotierenden Vorrichtungen, kann das erfindungsgemäße Prinzip auch durch abgewandelte Vorrichtungen verwirklicht werden, bei welchen die den Kanal bildenden flachen Elemente relativ zu entweder stationären oder relativ hin- und herbewegten Einlaß- und Auslaßvorrichtungen hin- und herbewegt werden. Der Fachmann kann dabei die erfindungsgemäßen Vorrichtungen je nach den Anforderungen des Einzelfalles in zweckentsprechender Weise abwandeln.

109824/1430

BAD ORIGINAL



Neuanmeldung

Research Corporation, New York, V.St.A.

45 729

12. Mai 1967

P a t e n t a n s p r ü c h e

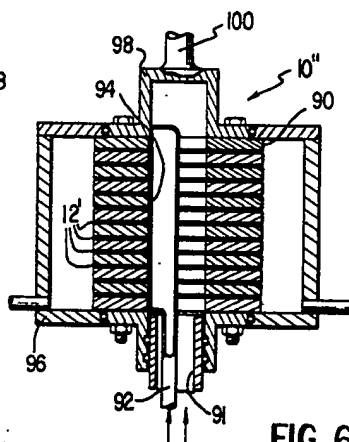
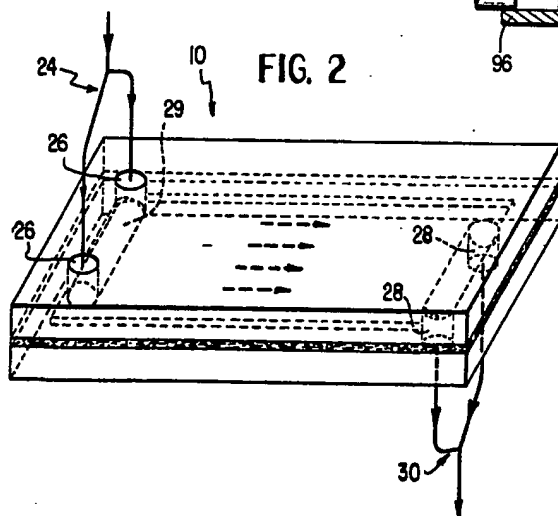
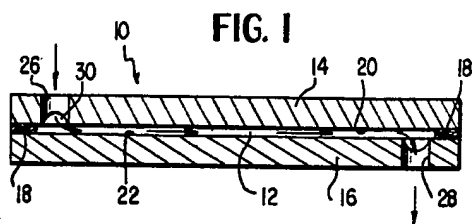
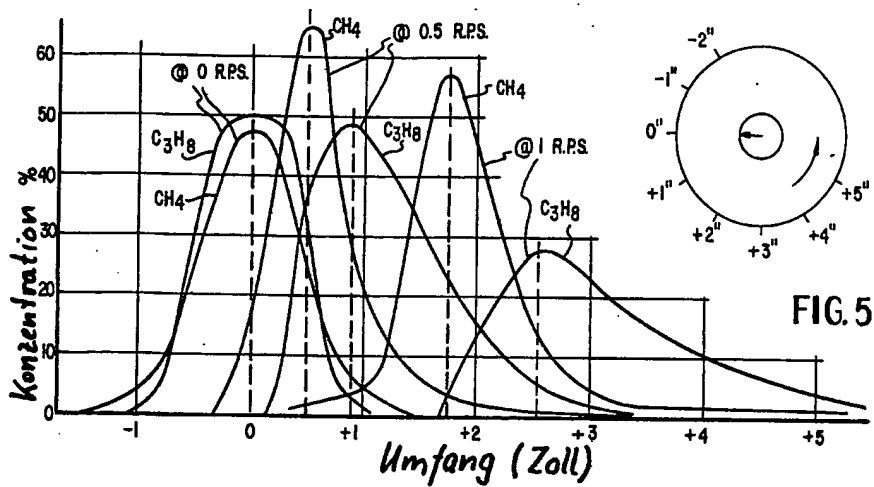
1. Vorrichtung zur Erzielung von physikalischen und/oder chemischen Wechselwirkungen von fließfähigen Stoffen an ausgedehnten festen Flächen, gekennzeichnet durch eine Mehrzahl von durch Abstandshaltevorrichtungen (18) unter Bildung mindestens eines Kanals (12) mit relativ zur Flächengröße kleinem Flächenabstand, vorzugsweise zwischen 0,001 und 6,3 mm, parallel gehaltenen, ausgedehnten, ebenen Flächenteilen (14 16), mit dem Kanal verbundene Einlaßvorrichtungen (26) und von diesen entfernt angeordnete Kanalauslaßvorrichtungen (28).
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Mehrzahl von im wesentlichen parallelen Kanälen (12).

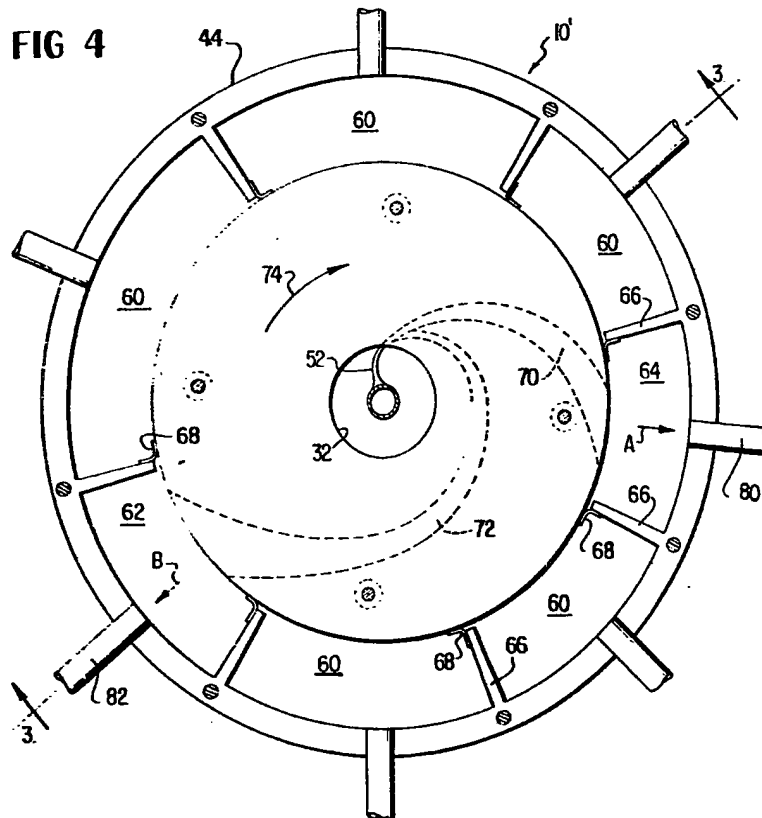
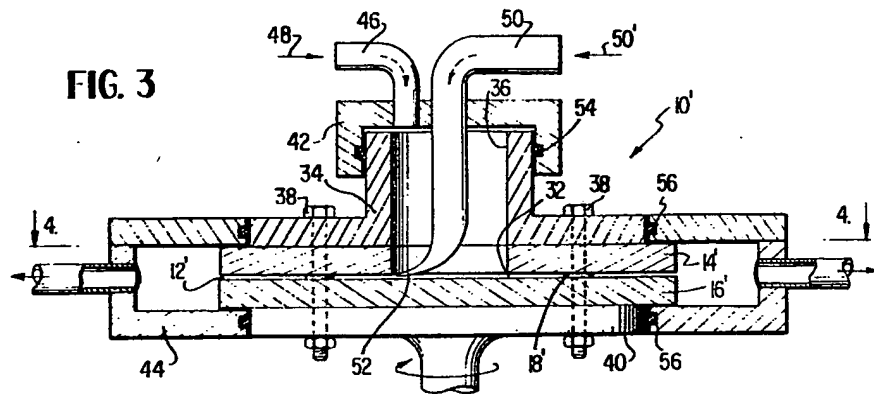
3. Vorrichtung nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch eine zu einem in Serie erfolgenden Durchströmen der Kanäle (12') führende Anordnung der Einlaß- und Auslaßvorrichtungen.
4. Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine zu einem parallelen Durchströmen der Kanäle (12') führende Anordnung der Einlaß- und Auslaßvorrichtungen.
5. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 4, gekennzeichnet durch relativ zu den Einlaß- und Auslaßvorrichtungen (42,44) beweglich, vorzugsweise drehbar angeordnete Flächenteile (14; 16').
6. Vorrichtung nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch nahe der Drehachse der Flächenteile (14', 16') angeordnete Einlaßvorrichtungen (42) und nahe dem Umfang der Flächenteile (14', 16') angeordnete Auslaßvorrichtungen(44).
7. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Abstandshaltevorrichtungen (18) zur leichten Zugänglichkeit der kanalbildenden Flächen lösbar angeordnet sind.

St/k

109824/1430

BAD ORIGINAL







**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**